Über Derivate des Zyklohexyl-1-Zyklohexanols-2.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Walther Ter-Nedden
aus Witten (Ruhr).

Göttingen 1925.
Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner).

Als Dissertation angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Göttingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 1924.
Referent: Prof. Dr. Kötz.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Vater.

Die vorliegende Arbeit wurde im Technologisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit vom April 1923 bis Oktober 1924 auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. Kötz ausgeführt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0275

Theoretischer Teil.

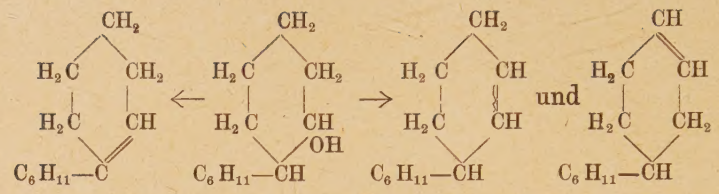
Das Zyklohexyl-1-Zyklohexanol-2, zu dem Wallach[1]) und Mannich[2]) bei ihren Kondensationsversuchen des Zyklohexanons über das Zyklohexyliden-1-Zyklohexanon-2 gelangten, entsteht nach Schrauth[3]) als Nebenprodukt bei der katalytischen Reduktion des Phenols. Das aus ihm durch Abspaltung von Wasser sich bildende Zyklohexyl-Zyklohexen, das Wallach als Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen anspricht, und ferner das durch Oxydation dargestellte Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2 dienten mir zur Ausführung einiger Auf- und Abbaureaktionen.

Die von Wallach angenommene Konstitution des Zyklohexyl-Zyklohexens war zu beweisen, ehe die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung zum Aufbau von Zyklohexyl-Chlor-Zyklohexanolen, Zyklohexen-Oxyd, -Zyklohexandiol und -Aminozyklohexanolen Verwendung finden sollte.

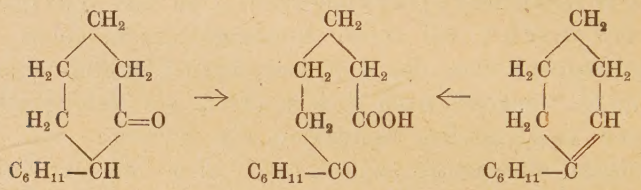
Die Abspaltung von Wasser war eindeutig erfolgt, wie Wallach[4]) durch Darstellung eines einheitlichen Nitrosochlorids bewiesen hat. Möglich war die Bildung von Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen, Zyklohexyl-Δ^2-Zyklohexen und Zyklohexyl-Δ^3-Zyklohexen (infolge Verschiebung der Doppelbindung).

---

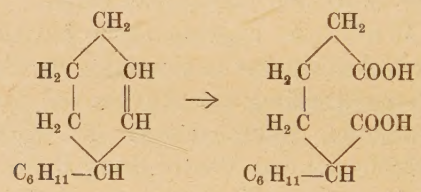
1) B. 29 (1896) 2965 B. 40 (1907) S. 70 A. 381 (1911) 95.
2) B. 40 (1907) 157.
3) B. 56 (1923) 263.
4) A. 381 (1911) 105.



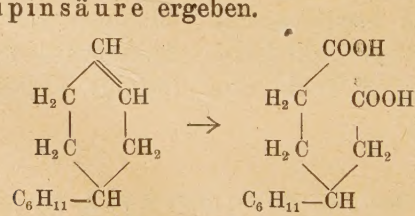
Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen mußte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach dem bekannten Wallachschen Verfahren zur δ-Hexahydrobenzoyl-n-Valeriansäure führen, die Wallach bereits bei der Oxydation des Zyklohexyl-1-Zyklohexanons-2 erhalten hat.



Dagegen war beim Vorliegen von Zyklohexyl-Δ^2-Zyklohexen die Bildung von α-Zyklohexyl-Adipinsäure zu erwarten.

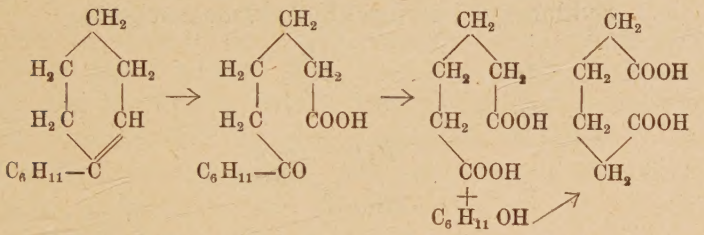


Das Zyklohexyl-Δ^3-Zyklohexen endlich mußte β-Zyklohexyl-Adipinsäure ergeben.



Da das Zyklohexyl-Zyklohexen gegen Kaliumpermanganat sehr beständig ist, arbeitete ich mit konzentrierter Per-

manganatlösung und bei gewöhnlicher Temperatur. Ich erhielt neben der Ketosäure, die durch ihr Semikarbazon von bekanntem Schmelzpunkt identifiziert wurde, noch Adipinsäure. Da das Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen zweifellos einheitlich war, war das Auftreten von Adipinsäure nur durch weitergehende Oxydation der primär entstandenen δ-Hexahydrobenzoyl-n-Valeriansäure zu erklären.



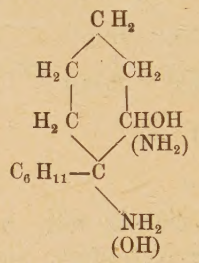
Daß diese Annahme richtig war, bewies der Verlauf der Oxydation von reiner Ketosäure; sie konnte unter gleichen Bedingungen leicht in Adipinsäure übergeführt werden.

An das Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen lagerte ich unterchlorige Säure an. Das entstandene Zyklohexyl-Chlor-Zyklohexanol läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Es spaltet dabei, selbst bei 3 mm Druck, je nach dem Reinheitsgrade, entweder Chlorwasserstoff oder Chlorwasserstoff und Wasser ab. Beim Erhitzen mit festem Ätzkali entstand Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexenoxyd und das hieraus durch Umlagerung sich bildende Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2, begleitet von Zersetzungsprodukten. Das Oxyd war durch Fraktionierung nicht rein zu bekommen. Um genaue Daten zu erhalten, wurde durch Oxydation von Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen mit Benzopersäure ein einwandfreies Oxyd dargestellt. Das Produkt besaß überraschend angenehmen Geruch.

Ich beabsichtigte, durch Anlagerung von Ammoniak und Aminen an das Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexenoxyd Aminoalkohole aufzubauen, die auf ihre pharmakologischen Eigenschaften hin geprüft werden sollten.

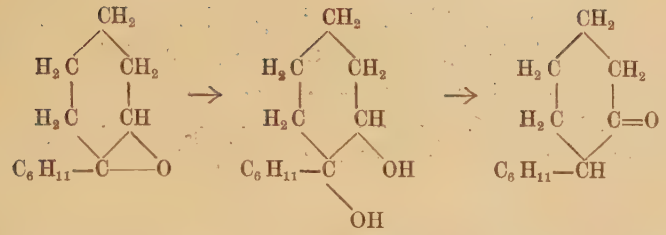
Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktionsfähigkeit des Oxydes gegenüber Ammoniak, Diäthylamin und Piperidin äußerst gering war. Ich erhielt trotz Abänderung der Versuche nach Zeit, Temperatur und Mengenverhältnissen stets Ausbeuten von höchstens 3—4%, sodaß ich diese Versuchsreihe abbrechen mußte. Doch konnte ich we-

Zyklohexyl-1-amino-1(2)-Zyklohexanol-2(1).



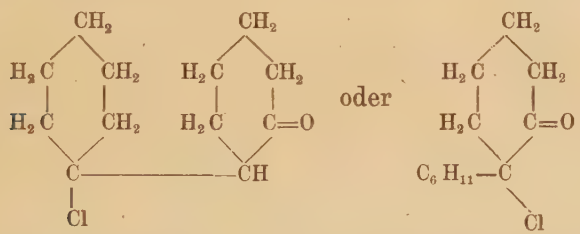
nigstens den einfachsten Aminoalkohol verhältnismäßig rein darstellen — durch Umkristallisation war eine Erhöhung des Reinheitsgrades nicht zu erreichen — und sein Chlorhydrat analysieren. Beim Umsatz des rohen Zyklohexyl-1-Chlor-1(2)Zyklohexanols-2(1) mit Ammoniak bekam ich denselben Stoff; die Ausbeute war jedoch genau so unbefriedigend.

Unter der Einwirkung von verdünnter Essigsäure lagerte das Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexenoxyd Wasser an. Auch bei dieser Umsetzung zeigte sich die große Reaktionsträgheit; erst nach drei Wochen war die Anlagerung zu 56 % erfolgt. Das gebildete Zyklohexyl-1-Zyklohexandiol-1-2 war fest. Als ich das Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexenoxyd mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze hydratisieren wollte, lagerte es sich in Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2 um, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Glykol.

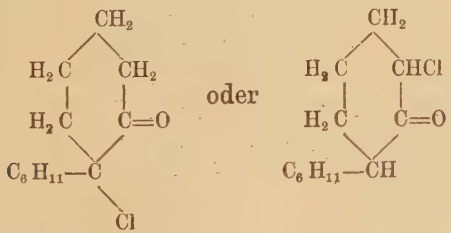


Über die Einwirkung von Semikarbazid auf α-Oxyde konnte ich in der Literatur keine Angaben finden. Ich erhielt bei der Umsetzung des Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexenoxydes mit Semikarbazid in sehr langsamer Reaktion — nach vier Monaten erst hatten sich nennenswerte Mengen Kristalle gebildet — das Semikarbazon des Zyklohexyl-1-Zyklohexanons-2.

Die Schwierigkeiten, das Zyklohexyl-1-Chlor-1 (2)-Zyklohexanol-2 (1) rein darzustellen, vereitelten die Überführung in ein Chlorketon, das mit dem von Wallach[1]) bei der Kondensation des Zyklohexanons mittels Chlorwasserstoff gefundenen vom F. 41—43°



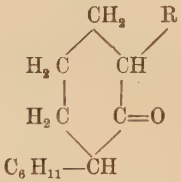
und dem von mir durch Chlorierung des Zyklohexyl-1-Zyklohexanons-2 dargestellten



verglichen werden solle.

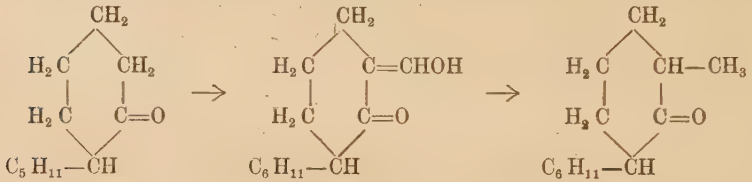
1) B. 40 (1907) 70.

Neben dem Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen diente das Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2 zu Auf- und Abbauversuchen. Es interessierte, den Einfluß der Zyklohexylgruppe auf den Geruch kennen zu lernen, wenn in die dem Karbonyl benachbarte Methylengruppe Alkyle eingeführt wurden:



Es war anzunehmen, daß die dabei entstehenden disubstituierten Ketone in noch verstärkterem Maße Riechstoffe sein würden als das schwach angenehm riechende Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2.

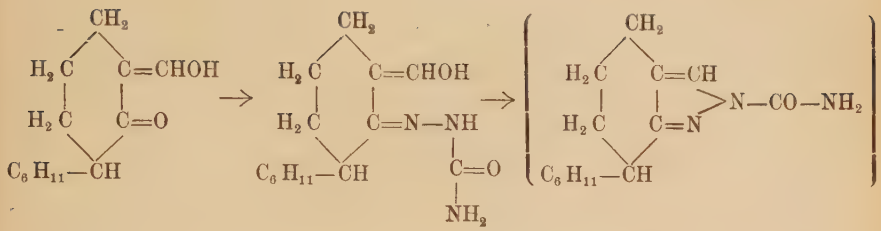
Die Einführung der Methylgruppe gelang über die Oxymethylenverbindung.



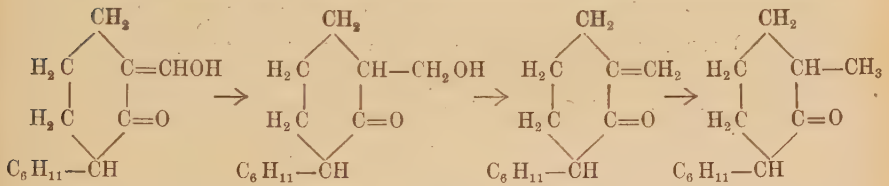
Tatsächlich zeichnete sich das Zyklohexyl-1-Methyl-3-Zyklohexanon-2 durch verstärkten Geruch aus.

Die Kondensation des Zyklohexyl-1-Zyklohexanons-2 mit Amylformiat ging glatt von statten; doch leidet die Ausbeute an reinem Zyklohexyl-1-Oxymethylen-3-Zyklohexanon-2 durch die beim Destillieren eintretende Verharzung. Bei der Umsetzung der Oxymethylenverbindung mit Semikarbazid trat nur ein Mol Wasser aus. Ringbildung unter Austritt von 2 Molen Wasser, wie sie Wallach und Steindorff[1]) bei anderen Oxymethylen-Zyklohexanonen beobachtet haben, trat nicht ein.

1) A. 329 (1903) 109.



Die Hydrierung der Oxymethylenverbindung mit Palladiumchlorürlösung führte direkt zum Zyklohexyl-1-Methyl-3-Zyklohexanon-2. Das Palladium wurde durch die entstandene Salzsäure bald ausgeflockt und mußte einige Male erneuert werden. Trotzdem wirkt die Säure günstig. Wahrscheinlich fördert sie die Abspaltung von Wasser aus dem primär entstehenden Oxymethylketon[1]),

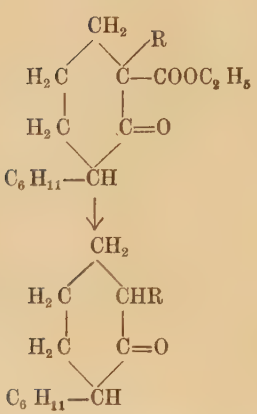


Kötz und Michels[2]) hatten beobachtet, daß Zyklohexanone mit Substituenten in beiden dem Karbonyl benachbarten Methylengruppen mit Semikarbazid nicht reagieren. Das neue Keton gab jedoch ein Semikarbazon, wenn auch erst nach mehrwöchigem Stehen. Da sein Schmelzpunkt sich kaum von dem des aus der Oxymethylenverbindung erhaltenen Semikarbazons unterschied, bestimmte ich den einer Mischprobe, der 15° tiefer lag, und analysierte das anormale Semikarbazon.

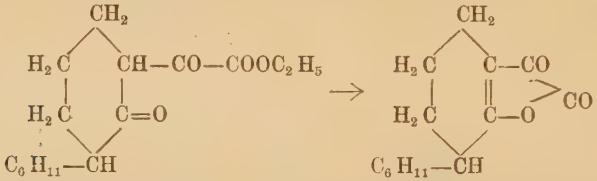
Die Einführung anderer Alkyle sollte über den Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Karbonester-3 versucht werden.

---

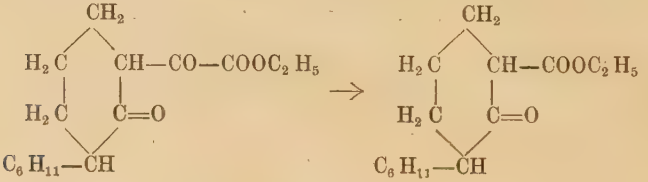
1) B. 45 (1912) 1952.
2) A. 350 (1906) 208.



Dieser konnte durch Einwirkung von Oxalsäure-Diäthylester auf Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2 dargestellt werden. Neben der Bildung von Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Oxalester-3 war, wie Versuche von Kötz und seinen Schülern J. Meyer[1]) und W. Wachtendorf[2]) zeigten, mit dem Entstehen eines Laktons zu rechnen.



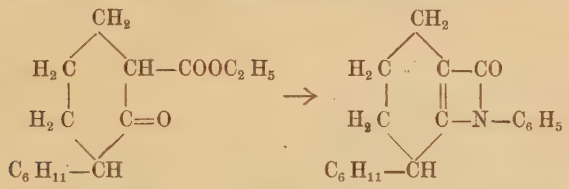
Im vorliegenden Falle blieb die Ringbildung zum Lakton unter Austritt von Alkohol aus. Der Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Oxalester-3 war unbeständig und spaltete bereits beim Erhitzen im Vakuum quantitativ Kohlenoxyd ab.



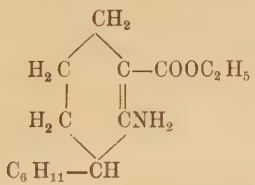
1) J. pr. 88 (1913) 262.
2) Diss. Göttingen 1924.

Lange Zeit wollte es nicht gelingen, den Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Karbonester-3 frei von Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2, das als Zersetzungsprodukt auftrat, zu erhalten, sodaß die Bildung von Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Alkyl-3-Karbonestern-3 und Zyklohexyl-1-Alkyl-3-Zyklohexanonen-2 unterblieb. Die Ermittelung ihrer Konstanten hätte zu keinen einwandfreien Werten geführt.

Der Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Karbonester-3 wurde durch sein Anilid charakterisiert. Unter Austritt von 1 Mol Wasser und 1 Mol Alkohol vereinigte er sich mit Anilin unter Bildung eines Rings.



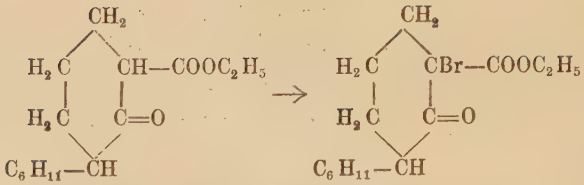
Alkoholische Eisenchloridlösung ruft Violettfärbung hervor. Man darf also wohl annehmen, daß der Ester, wenigstens zum Teil, in Enolform vorliegt. Einwirkung von Ammoniak unter Bildung eines Amidoesters trat nicht ein [1]).



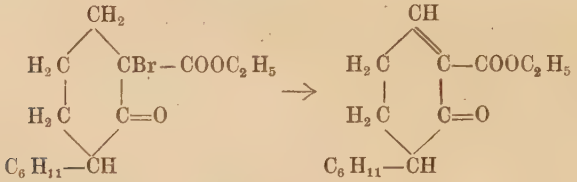
Durch Destillation bei 4 mm Druck konnte der Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Karbonester-3 rein von Zersetzungsprodukten erhalten werden. Mit ihm wurde ein Abbau bis zum Benzolderivat durchgeführt.

Läßt man in der Kälte Brom auf den Ester einwirken, so wird der Wasserstoff der zwischen den beiden Karbonylen stehenden Methingruppe ausgetauscht.

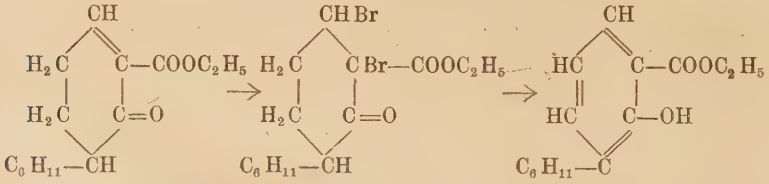
1) A. 342 (1905) 323.



Beim Destillieren unter 3 mm Druck spaltete sich Bromwasserstoff quantitativ ab.

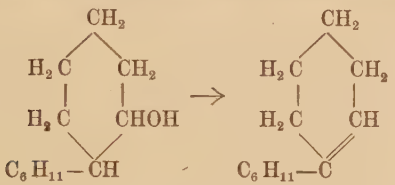


Es wurde versucht, den Dihydrohomosalycilsäureester zu verseifen. Es trat jedoch Verharzung ein. Die freie Säure scheint also nicht existenzfähig zu sein. Der ungesättigte Ester wurde durch Bromierung und bereits in der Kälte einsetzende Abspaltung von Bromwasserstoff, die beim Destillieren quantitativ erfolgte, zum Homosalycilsäureester dehydriert, der sich äußerst leicht verseifen läßt. Die Dichte der Ester stieg mit fortschreitender Dehydrierung.



Praktischer Teil.

Darstellung von Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen durch Abspaltung von Wasser aus Zyklohexyl-2-Zyklohexanol-1.



1. Mittels Kaliumbisulfat.

100 g Zyklohexyl-2-Zyklohexanol-1 wurden aus einer Kupferblase über 50 g geschmolzenem und gepulvertem Kaliumbisulfat destilliert. Im Destillat wurde das Hexen-Hexanolgemisch von der wässrigen Schicht abgetrennt und mit Chlorkalzium getrocknet. Bei der Rektifikation des Rohproduktes bekam ich eine Ausbeute an Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen vom Kp. 238—245 von 76 g = 86 % d. Theorie (Wallach, Kp. 237 bei Verwendung von Chlorzink.)

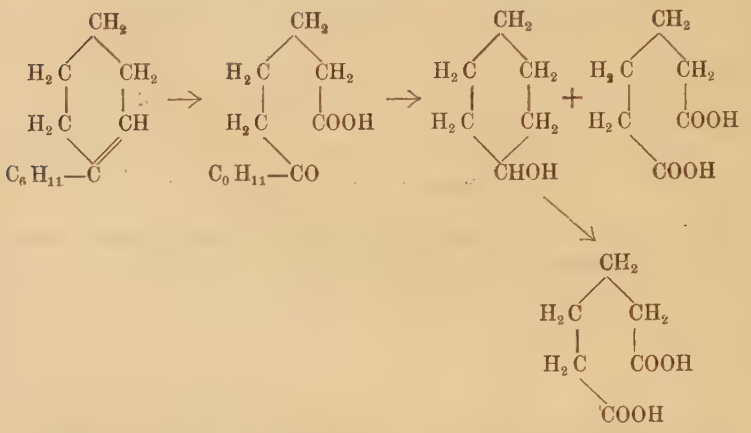
2. Mittels Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 3H_2O$) nach Senderens[1]).

100 g Zyklohexyl-2-Zyklohexanol-1 wurden mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure obiger Zusammensetzung versetzt und destilliert. Bei etwa 90° setzte die Reaktion ein. Nach diesem Verfahren bekommt man eine etwas bessere Ausbeute, durchschnittlich 90 % der Theorie.

---

1) C. 95 I 1367 (1924).

Oxydation des Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexens zu δ-Hexahydrobenzoyl-n-Valeriansäure und Adipinsäure.



20 g Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen wurden mit 39,5 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis nach 14 Stunden Entfärbung eingetreten war. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des gebildeten Braunsteins sättigte ich das alkalisch reagierende Filtrat mit Kohlendioxyd und dampfte es auf ein kleines Volumen ein. Ein Zusatz von einigen Tropfen schwefliger Säure zerstörte die letzten Spuren Braunstein. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fielen die Oxydationsprodukte aus, die ich mit viel Äther ausschüttelte. Nach dem Trocknen des Ätherauszuges mit Natriumsulfat destillierte ich den größten Teil des Äthers ab und ließ erkalten. Nach einigen Stunden konnte die ausgeschiedene Adipinsäure über Leinen abfiltriert werden. Sie zeigte nach Umkristallisation aus Essigester den F. 149—150°.

0,1678 g Sbst.: 0,3018 g CO_2 und 0,1078 g H_2O,
$C_6H_{10}O_4$ ber. C 49,3 H 6,9,
gef. C 49,07 H 7,19.

Die flüssig gebliebene Ketosäure befreite ich durch Ausschütteln mit Wasser von den letzten Anteilen Adipin-

säure und reinigte sie durch Vakuumdestillation, $Kp_{17\,mm}$ 210—225°. Da sie nach einer Woche noch keine Neigung zur Kristallisation zeigte, stellte ich ihr Semikarbazon her. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol lag der F. bei 170—171° (Wallach 172—173°).

0,1734 g Sbst.: 23,0 ccm N bei 750 mm und 19°
$C_{13}H_{23}N_3O_3$ ber. N 15,61, gef. N 15,3.

Wurde reine δ-Hexahydrobenzoyl-n-Valeriansäure unter denselben Bedingungen mit Kaliumpermanganatlösung behandelt, so war das Produkt der Oxydation wiederum Adipinsäure.

Darstellung von Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexenoxyd.

Es wurde nach dem von Kötz und Steche[1]) verbesserten Prileshajewschen Verfahren gearbeitet. In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 38 g Benzopersäure in 300 ccm Chloroform wurden langsam 45 g Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen, in der fünffachen Menge Chloroform gelöst, eingetragen. Nach 24 Stunden war kein aktiver Sauerstoff mehr nachzuweisen. Die Benzoësäure wurde mit konzentrierter Kalilauge als Kaliumbenzoat abgeschieden, der Niederschlag abfiltriert und mit Chloroform ausgewaschen. Im Filtrat trennte ich die Chloroformlösung von der wässrigen Schicht und trocknete sie mit Natriumsulfat. Nach zweimaliger Destillation unter 18 mm Druck fing ich bei 128—131° 35 g reines Oxyd auf.

0,1195 g Subst.: 0,3502 g CO_2 0,1195 g H_2O,
$C_{12}H_{20}O$ ber. C 79,94 H 11,19,
gef. C 79,95 H 11,19,

$D\,\frac{4}{18,5} = 0,979.$

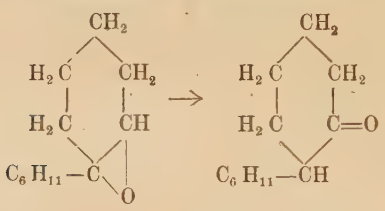
1) J. pr. (2) 107 (1923) 203.

Darstellung von Zyklohexyl-1-Zyklohexandiol-2-1.

8 g Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexenoxyd wurden einen Tag lang mit der zehnfachen Menge verdünnter Essigsäure geschüttelt und dann sich selbst überlassen. Nach 14 Tagen hatte sich eine halbfeste Masse gebildet. Das unveränderte Oxyd wurde vom Glykol durch Destillation im Vakuum getrennt und der Rückstand aus verdünntem Äthylalkohol umkristallisiert. Die reinweißen Kristalle zeigten den F. 141°. 3,5 g Oxyd konnten unverändert wieder gewonnen werden.

0,1803 g Sbst.: 0,4785 g CO_2 0,1766 g H_2O,
$C_{12}H_{22}O_2$ ber. C 72,67 H 11,19,
gef. C 72,40 H 10,96.

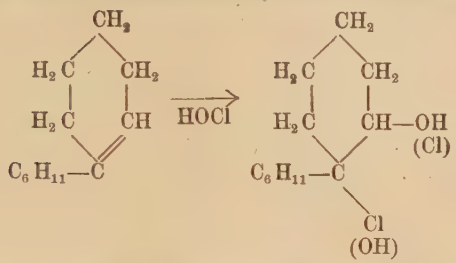
Umlagerung des Zyklohexyls-Δ^1-Zyklohexenoxydes in Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2.



2 g Oxyd wurden mit 10 g Wasser und 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure in einer Druckflasche 4 Stunden auf 100° erhitzt. Das gelbgefärbte Öl gab zu etwa 50 % ein Semikarbazon, das, aus Äthylalkohol umkristallisiert, den F. 203 des Semikarbazons des Zyklohexyl-1-Zyklohexanons-2 zeigte.

Ein Gemisch von 1 g Oxyd und Semikarbazidlösung war nach 4 Monaten zu Kristallen erstarrt, die nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol wiederum bei 203° schmolzen.

Darstellung von Zyklohexyl-1-Chlor-1(2)-Zyklohexanol-2(1).



1. In ein Gemisch von 80 g Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen, 3000 ccm Wasser und 300 g 12%igem Chlorkalk (auf HOCl berechnet) wurde unter Eiskühlung und gutem Rühren ein langsamer Kohlendioxydstrom eingeleitet[1]). Nach 6 Stunden war der Chlorkalk erschöpft. Das gelbgefärbte Öl, das mit Wasserdampf schwer flüchtig war, wurde mit Äther aufgenommen.

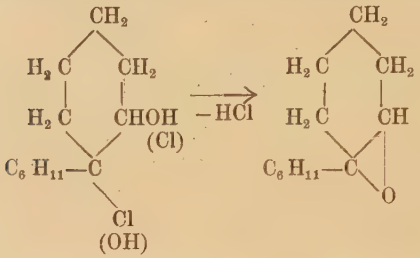
2. Durch Einleiten von Chlor in eine Aufschlämmung von 100 g Natriumbikarbonat in 1700 g Wasser bei 0° wurden 24 g unterchlorige Säure dargestellt[2]). Zu dieser Lösung, die kein freies Chlor mehr enthalten darf, — es entstehen sonst störende Nebenprodukte — setzte ich 76 g Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexen und verfolgte durch Titrieren der jeweils noch vorhandenen unterchlorigen Säure den Verlauf der Anlagerung. Nach 5 Stunden war die Reaktion beendet.

Beim Destillieren des nach dem ersten Verfahren gewonnenen Chloralkohols im Vakuum spaltete sich stets Chlorwasserstoff und Wasser ab, während bei dem zweiten Produkt nur Abspaltung von Chlorwasserstoff beobachtet wurde.

---

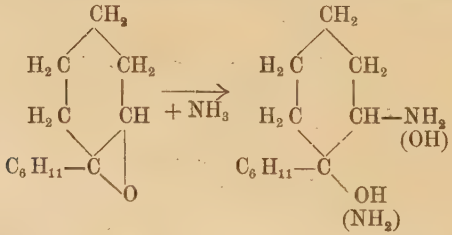
1) Diss. Reyle, Göttingen 1923.
2) B. 46, III (1913] 2731.

Darstellung von Zyklohexyl-Δ^1-Zyklohexenoxyd aus Zyklohexyl-1 Chlor-1 (2)-Zyklohexanol-2 (I).



60 g Chlorhydrin[1]) wurden in einer Kupferblase mit einem Gemenge von 20 g gepulvertem Ätzkali und der gleichen Menge Sand erhitzt und destilliert. Neben 23 g Oxyd wurden noch etwa 5 g Keton gewonnen, während der Rest verharzte. Das Keton wurde durch sein Semikarbazon — F. 203 — als Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2 identifiziert. Das Oxyd gab erst nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure dasselbe Semikarbazon. Das auf diese Weise gewonnene Oxyd ist von Zersetzungsprodukten begleitet, die durch Fraktionierung nicht abzutrennen waren.

Darstellung von Zyklohexyl-1-Amino-1 (2)-Zyklohexanol-2 (I).



20 g Oxyd wurden im Autoklaven mit 80 g 50%igem Äthylalkohol, der mit Ammoniak gesättigt war, 3 Stunden auf 150° erhitzt; die erkaltete Lösung wurde durch vorsichtiges Erwärmen von der Hauptmenge Alkohol und Ammoniak befreit und mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Ausschütteln mit Äther blieb eine hellbraune klare

1) Diss. Reyle, Göttingen 1923.

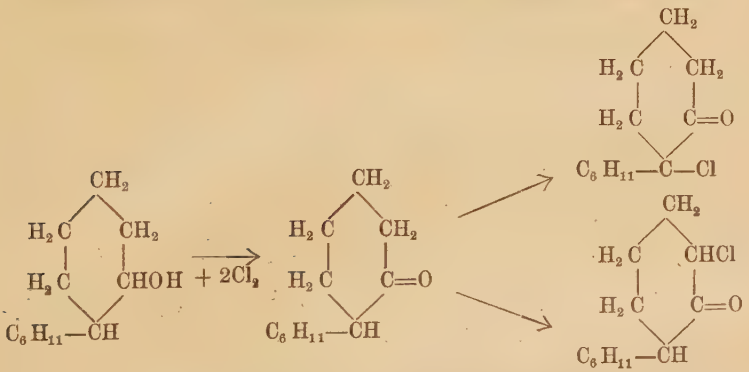
Lösung zurück. Die durch Zusatz von Ammoniak frei gemachte Base nahm ich in Äther auf. Die Ausbeute an dickflüssigem, dunkelbraunem Öl stieg bei keinem Versuch über 1 g. Der Aminoalkohol ließ sich ohne Zersetzung destillieren. Der Siedepunkt konnte wegen der kleinen Menge nicht schärfer festgelegt werden. Das bei 140—170° (12 mm) aufgefangene hellgelbe Destillat erstarrte nur z. T. zu Kristallen, die nach dem Waschen mit Alkohol bei 126—127° schmolzen. Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Lösung von Aminoalkohol in trocknem Äther fiel das Chlorhydrat in weißen Kristallen aus. Durch Lösen in möglichst wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Äther konnte ich das Salz analysenrein bekommen, F. = 224, 5—225 (unter Zersetzung).

0,1530 g Sbst.: 6,5 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{12}H_{24}ONCl$ ber. Cl 15,17 gef. Cl 15,06.

Bei der Umsetzung von Zyklohexyl-1-Chlor-1 (2) Zyklohexanol-2 (1) mit Ammoniak war die Ausbeute an Aminoalkohol dieselbe wie bei der Anlagerung von Ammoniak an das Oxyd. Es entstand derselbe Stoff wie aus dem Oxyd.

Darstellung des Zyklohexyl-1-Chlor-1 (3)-Zyklohexanons-2.

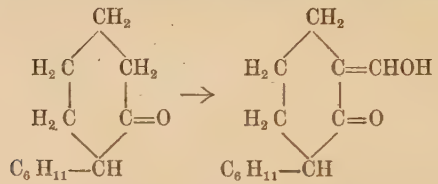


Um Substanzverluste zu vermeiden, wurde die Oxydation des Alkohols mit Chlor zum Keton und dessen

Chlorierung in einem Arbeitsgang ausgeführt[1]). In eine Suspension von 90 g Zyklohexyl-1-Zyklohexanol-2 und 75 g gepulvertem Marmor leitete ich unter gutem Rühren einen langsamen Chlorstrom ein. Als Katalysator benutzte ich einige Körnchen Jod. Bei zerstreutem Tageslicht ist der Marmor nach 1½ bis 2 Tagen verschwunden. Die Temperatur wurde auf 25—30° gehalten, um möglichst wenig Dichlorid zu bekommen. Das Öl wurde abgehoben und bei 0° stehen gelassen. Nach 3 Wochen war alles zu einem Kristallkuchen erstarrt. Die öligen Anteile wurden durch Abpressen auf Ton entfernt. Beim Umkristallisieren aus verdünntem Äthylalkohol erhielt ich feine weiße Nadeln vom F. 116—117°.

0,2207 g Sbst.: 0,1532 g AgCl
$C_{12}H_{19}OCl$ ber. Cl 16,52 gef. 17,17.

Darstellung von Zyklohexyl-1-Oxymethylen-3-Zyklohexanon-2.



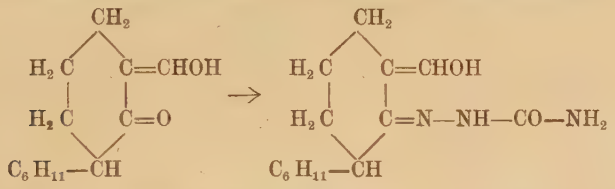
80 g Keton und 52 g Amylformiat in 200 ccm trockenem Äther wurden allmählich mit 10,2 g feingeschnittenem Natrium versetzt[2]). Es schied sich das Natriumsalz der Oxymethylenverbindung als gelblicher, später rotbrauner Niederschlag ab. Am nächsten Tag war alles Natrium in Reaktion getreten. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst, die Lösung von der ätherischen Schicht getrennt, und nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Lösung fiel auf vorsichtigen Zusatz von 30%iger Essigsäure ein gelbes Öl aus, das mit Äther aufgenommen und

1) Diss. Sirringhaus, Göttingen 1912 S. 31.
2) A. 281 (1894) 331.

mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet wurde. Bei 14 mm und 165—175° ging ein helles klares Öl über, das sich an der Luft allmählich braun färbt. Im Kolben blieb viel verharzte Substanz zurück. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 41 g von Kp. 14 mm 168—171°.

0,1566 g Sbst.: 0,4300 g CO_2 0,1395 g H_2O,
$C_{13}H_{20}O_2$ ber. C 74,95 H 9,68,
gef. C 74,91 H 9,97.

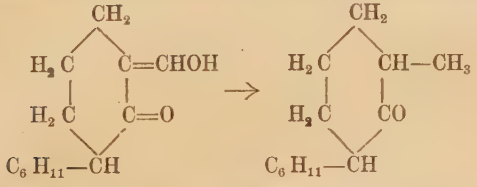
Bei der üblichen Darstellung des Semikarbazons erhielt ich Kristalle vom F. 205—206° (unter Zersetzung)



Arbeitete ich nach der Vorschrift Steindorff[1]) unter Benutzung konzentrierter Schwefelsäure, so bekam ich dasselbe Semikarbazon.

0,1447 g Sbst.: 0,3362 g CO_2 0,1140 g H_2O,
$C_{14}H_{23}O_2N_3$ ber. C 63,35 H 8,74,
gef. C 63,39 H 8,82.

Darstellung von Zyklohexyl-l-Methyl-3-Zyklohexanon-2.



30 g Zyklohexyl-1-Oxymethylen-3-Zyklohexanon-2 wurden in der Ente mit 5 ccm einer etwa 10%igen Palladiumchlorürlösung und etwas Äthylalkohol versetzt und

1) A. 329 (1903) 119. Diss. Göttingen 1903, S. 35.

mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme von Wasserstoff ging anfangs rasch von statten. Dann kam sie zum Stillstand infolge Ausflockens des Palladiums. Daher mußte der Katalysator drei Mal erneuert werden, bis nach 20 Stunden die theoretische Menge Wasserstoff, 6,45 Liter, absorbiert war. Das Palladium wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Das Keton ging bei 148—153° (16 mm) als schwachgelbes Öl von angenehmem Geruch über.

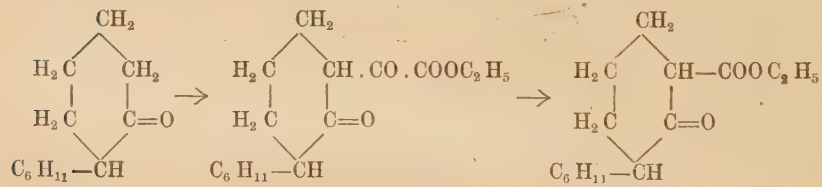
0,1677 g Sbst.: 0,4923 g CO_2 0,1725 g H_2O,
$C_{13}H_{22}O$ ber. C 80,34 H 11,42,
gef. C 80,09 H 11,51,

$D\,\frac{4}{15} = 0{,}9642.$

Das Keton gab nach 3 Wochen ein Semikarbazon. Aus Äthylalkohol umkristallisiert zeigte es den F. 203—205° (unter Zersetzung). Eine Mischprobe mit dem Semikarbazon der Oxymethylenverbindung vom F. 205—206° schmolz bei 187—192°.

0,1658 g Sbst.: 24,3 ccm N bei 17,5° und 745 mm,
$C_{14}H_{25}ON_3$ ber. N 16,73 gef. N 16,88.

Darstellung von Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Karbonsäure-äthylester-3.



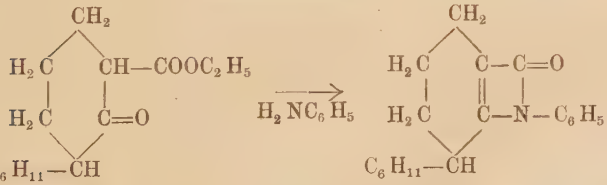
In eine auf −10 bis −15° abgekühlte Mischung von 120 g Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2 und 97 g Oxalsäurediäthylester ließ ich eine −10° kalte Natriumäthylatlösung aus 15,5 g Natrium in 260 g absolutem Äthylalkohol eintropfen. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank trug ich

das goldbraungefärbte Reaktionsprodukt langsam in ein Gemisch von 38 g konzentrierter Schwefelsäure und 1600 g Eis ein. Das ausfallende gelbe Öl setzte sich dabei am Boden des Gefäßes ab. Nach mechanischer Entfernung von ungelöstem Natriumsulfat nahm ich den Ester in Äther auf und trocknete ihn mit geschmolzenem Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wurde dann entfernt und das zurückbleibende Öl im Vakuum erhitzt. Als das Thermometer im Ansatzrohr 60° zeigte, konnte ich den Beginn der Kohlenoxydabspaltung an dem Perlen der Flüssigkeit und dem Steigen des Manometers erkennen. Nach 3 Stunden war die Reaktion beendet. Bei 4 mm Druck und 152° fing ich 50 g analysenreinen Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Karbonsäureäthylester-3 auf. Im Kolben blieb viel verharzte Substanz zurück. 35 g Keton und die entsprechende Menge Oxalsäurediäthylester wurden zurückgenommen.

0,1778 g Sbst.: 0,4638 g CO_2 0,1516 H_2O,
$C_{15}H_{24}O_3$ ber. C 71,38 H 9,59,
gef. C 71,16 H 9,54

$D\,\frac{4}{15} = 1{,}0511.$

Darstellung des Anilids von Zyklohexyl-1-Zyklohexanon-2-Karbonester-3.

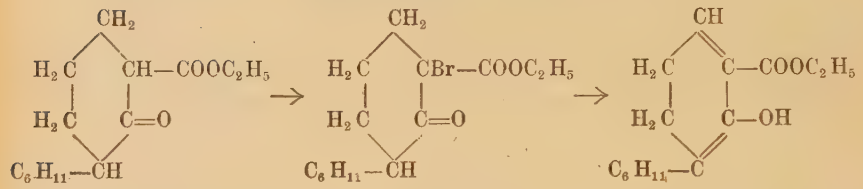


2 g Ester wurden 5 Minuten lang mit der berechneten Menge Anilin gekocht. Am Auftreten kleiner Wassertröpfchen konnte erkannt werden, daß Reaktion eingetreten war. Am nächsten Tage erstarrte das Gemisch

beim Reiben mit dem Glasstab zu einem gelben Kristallkuchen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhielt ich reinweiße Kristalle von F. 110—111°.

0,1687 g Sbst.: 7,3 ccm N bei 23° und 752 mm,
$C_{19}H_{23}ON$ ber. N 4,98 gef. N 4,94.

Darstellung von Zyklohexyl-l-Oxy-2-Karbonester-3-Zyklohexadien-⊿ l,3.



40 g Ester wurden nach Götz[1]) im Claisenkolben unter Eiskühlung tropfenweise mit 25 g trockenem Brom versetzt. Die Reaktion erfolgte augenblicklich, besonders, wenn gut geschüttelt wurde. Nachdem alles Halogen zugesetzt war, wurde mit trockenem Kohlendioxyd der Bromwasserstoff zum größten Teil entfernt. Beim Erhitzen im Vakuum auf 50° spaltete sich Halogenwasserstoff quantitativ ab. Der ungesättigte Ester ging bei 157° und 2,5 mm als klares hellgelbes Öl über. Ausbeute 31 g reines Produkt.

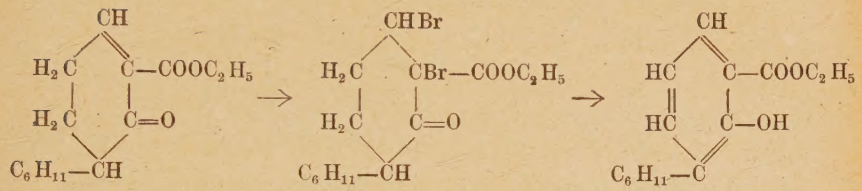
0,1785 g Sbst.: 0,4719 g CO_2 0,1444 g H_2O,
$C_{15}H_{22}O_3$ ber. C 71,96 H 8,86,
gef. C 72,12 H 9,05.

$D\,\frac{4}{15} = 1{,}0661.$

Ein Versuch, den Ester mit 20%iger Kalilauge zu verseifen, führte zur Verharzung. Mit Semikarbazid tritt keine Reaktion ein. Eisenchlorid ruft Blaufärbung hervor.

1) A. 358 (1907) 199.

Darstellung von Zyklohexyl-1-Oxy-2-Benzolkarbonsäureäthylester-3.



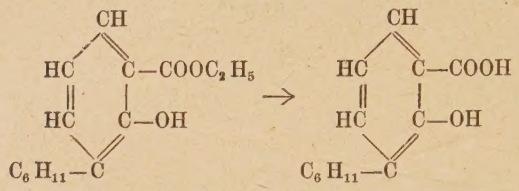
In die Lösung von 20 g ungesättigten Esters in 40 g Schwefelkohlenstoff ließ ich bei 0° 12,8 g Brom, in 40 g Schwefelkohlenstoff gelöst, eintropfen[1]). Alle Reagenzien waren absolut trocken. Es trat sofortige Entfärbung ein. Als etwa 1/3 des Halogens in Reaktion getreten war, begann die Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Nach Beendigung der Bromierung wurde der Schwefelkohlenstoff im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl vorsichtig erwärmt. Dabei setzte lebhafte Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Das Manometer stieg auf 60 mm. Der bromfreie Ester siedete bei 164° unter 2 mm Druck. Er ist hellgelb gefärbt und riecht schwach phenolartig. Die letzten Spuren gelösten Bromwasserstoffs ließen sich dadurch entfernen, daß der Ester im Vakuumexikator über Stangenkali aufbewahrt wurde. Eisenchlorid gibt Violettfärbung.

0,1974 g Sbst.: 0,5262 g CO_2 0,1471 g H_2O,
$C_{15}H_{20}O_3$ ber. C 72,54 H 8,12,
gef. C 72,72 H 8,34,

$D\,\frac{4}{15} = 1{,}0939.$

1) A. 358 (1907) 202.

Darstellung von Zyklohexyl-1-Oxy-2-Benzolkarbonsäure-3.



5 g Ester wurden mit 50 g 20%iger Kalilauge zum Sieden erhitzt. Nach 5 Minuten war alles Öl in Lösung gegangen. Auf Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel die Homosalycilsäure in weißen Flocken aus. Die Rohausbeute war quantitativ. Nach Umkristallisieren aus verdünntem Äthylalkohol lag der F. bei 156°. Die Säure löste sich schwer in heißem Wasser.

0,1517 g Sbst.:	0,3938 g CO_2	0,0977 g H_2O,
$C_{13}H_{16}O_3$	ber. C 70,88	H 7,33,
	gef. C 70,82	H 7,21.

Lebenslauf.

Ich, Walther Ter-Nedden, evangelischer Konfession, wurde am 18. November 1896 als Sohn des Oberstudienrates Wilhelm Ter-Nedden in Witten (Ruhr) geboren. Nach vierjährigem Besuch der dortigen Volksschule trat ich Ostern 1907 in das Realgymnasium Witten ein und bestand Juni 1915 die Kriegsreifeprüfung. Am 1. Juli 1915 trat ich als Kriegsfreiwilliger beim Feldartillerie-Regiment Nr. 69 ein. Anfang November 1915 kam ich an die Westfront und wurde dort Ende 1917 zum Reserveoffizier befördert. Nach Entlassung aus dem Heeresdienst infolge Demobilmachung bezog ich Februar 1919 die Universität Münster als Studierender der Chemie. Im Herbst 1921 siedelte ich nach Göttingen über, um hier mein Studium zu beenden. Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten,

in Münster: Gluud, Kastner, Ley, Ott, Schenck, G. Schmidt und Weitz,

in Göttingen: Borsche, Hückel, Kötz, Pohl, Rippel, Windaus und Wienhaus.

Allen meinen Lehrern bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.